

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-258630

(43)Date of publication of application : 09.10.1995

(51)Int.Cl.

C09K 11/00

C09K 11/62

C09K 11/67

C09K 11/84

H05B 33/14

(21)Application number : 06-076511

(71)Applicant : NIPPONDENSO CO LTD

(22)Date of filing : 22.03.1994

(72)Inventor : KATO AKIRA
KATAYAMA MASAYUKI
ITO NOBUE
HATTORI TADASHI

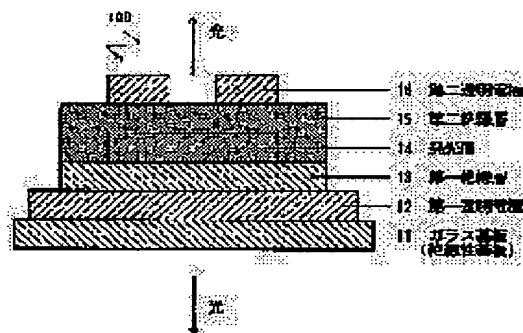
(54) ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the novel EL element showing red emission without using a filter.

CONSTITUTION: A matrix material in which the bond distance of X-S where the four S (sulfur) atoms are coordinated around the element X having a valency of +2 is shorter than the bond distance 2.34 \AA of Zn-S is used in an emission layer 14 comprising Mn-added MgIn₂S₄ (indium manganese sulfide) as an emission center. Since the Mn having a valency of +2 is substituted with the element X, the bond distance of the Mn-S becomes shorter than the bond distance of Mn-S in the ZnS:Mn emission layer. Thus, the mutual interaction of a crystal field produced from the S with the Mn having a valency of +2 is strengthened to lower an emission level energy, and the peak wavelength of the emission spectrum is shifted to the side of a longer wavelength than the emission peak wavelength 590nm of a CaS:Mn emission layer and a ZnS:Mn emission layer.

The emission layer shows a red color whose emission center is the Mn, and can give higher emission brightness than those of Sm, etc. Thereby, red color emission light can be obtained without passing through a filter.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-258630

(43) 公開日 平成7年(1995)10月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/00		F 9280-4H		
11/62	C P C			
11/67	C P C			
11/84	C P C			
H 0 5 B 33/14				

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-76511

(22) 出願日 平成6年(1994)3月22日

(71) 出願人 000004260

日本電装株式会社

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 加藤 彰

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

(72) 発明者 片山 雅之

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

(72) 発明者 伊藤 信衛

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

(74) 代理人 弁理士 藤谷 修

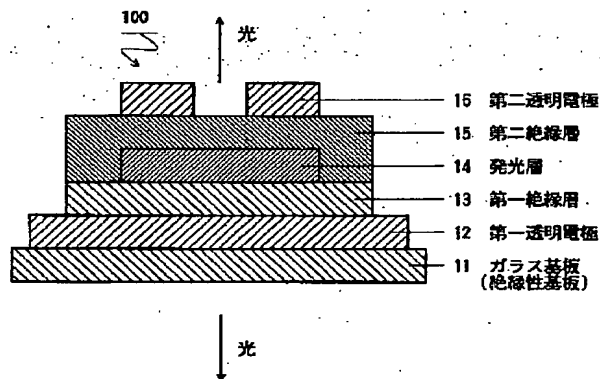
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【目的】 フィルタ無しで赤色発光を呈する新規なEL素子を提供すること。

【構成】 発光中心としてMnを添加した $MgIn_2S_4$ (硫化インジウムマグネシウム) から成る発光層14においては、+2価の価数を有する元素Xのまわりに4つのS(硫黄)が配位する場合のX-Sの結合距離が、Zn-Sの結合距離 2.34 \AA よりも短い母体材料を用いている。+2価の価数を有するMnは元素Xを置換するので、Mn-Sの結合距離は、ZnS:Mn発光層中のMn-S結合距離よりも短くなる。すると、S(硫黄)のつくる結晶場と+2価のMnとの相互作用が強くなり、発光準位エネルギーが低下し、発光スペクトルのピーク波長はCaS:Mn発光層やZnS:Mn発光層の発光ピーク波長 590 nm より長波長側にシフトし、発光層はMnを発光中心とする赤色を呈し、Sm等と比較して高い発光輝度を得ることができる。従ってフィルタを介することなく赤色発光を得ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】第一電極、第一絶縁層、発光層、第二絶縁層及び第二電極を、少なくとも光取り出し側の材料を光学的に透明なものにて順次積層したエレクトロルミネッセンス素子において、

前記発光層がMn（マンガン）を付活物質として添加した硫黄化合物であって、該硫黄化合物の結晶系が斜方晶系または立方晶系の何れか一つに属し、

該硫黄化合物の構成元素の内、+2価の価数を有する元素Xのまわりに6つのS（硫黄）が配位し、X-Sの結合距離が2.56Å以上2.75Å以下であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】第一電極、第一絶縁層、発光層、第二絶縁層及び第二電極を、少なくとも光取り出し側の材料を光学的に透明なものにて順次積層したエレクトロルミネッセンス素子において、

前記発光層がMn（マンガン）を付活物質として添加した硫黄化合物であって、該硫黄化合物の結晶系が斜方晶系または立方晶系の何れか一つに属し、

該硫黄化合物の構成元素の内、+2価の価数を有する元素Xのまわりに4つのS（硫黄）が配位し、X-Sの結合距離が2.15Å以上2.27Å以下であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】前記硫黄化合物が、 $MgIn_2S_4$ （硫化インジウムマグネシウム）であることを特徴とする請求項1に記載のエレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】前記硫黄化合物が、 MgY_2S_4 （硫黄イットリウムマグネシウム）または $TiZr_2S_4$ （硫化ジルコニウムチタン）であることを特徴とする請求項2に記載のエレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、例えば計器類の自発光型のセグメント表示やマトリックス表示、あるいは各種情報端末計器のディスプレイなどに使用されるエレクトロルミネッセンス(Electroluminescence)素子(以下EL素子と称する)に関する。

【0002】

【従来の技術】EL素子はZnS(硫化亜鉛)等の蛍光体に電界を印加したときに発光する現象を利用したもので、自発光型のディスプレイを構成するものとして従来より注目されている。図7はEL素子の典型的な従来の断面構造を示した模式図である。EL素子10は、絶縁性基板であるガラス基板1上に、光学的に透明なITO膜から成る第一電極2、 Ta_2O_5 (五酸化タンタル)等から成る第一絶縁層3、発光層4、第二絶縁層5及びITO膜から成る第二電極6を順次積層して形成されている。ITO(Indium Tin Oxide)膜は、 In_2O_3 (酸化インジウム)にSn(錫)を添加した透明の導電膜で、低抵抗率であることから従来より透明電極用として広く使用されている。発光層4とし

ては、例えばZnSを母体材料とし、発光中心としてMn（マンガン）、Sm（サマリウム）、Tb（テルビウム）を添加したものや、SrS(硫化ストロンチウム)を母体材料とし、発光中心としてCe（セリウム）を添加したものが使用される。EL素子の発光色は、ZnS中の添加物の種類によって決まり、例えば発光中心としてMnを添加した場合には黄橙色、Smを添加した場合には赤色、Tbを添加した場合には緑色の発光が得られる。またSrSに発光中心としてCeを添加した場合には、青緑色の発光色が得られる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】赤色発光を呈するEL発光層として、ZnS:Sm発光層が開発されているが十分な輝度が得られるには至っていない。一方、従来カラーテレビのブラウン管の赤色蛍光体として用いられてきた $Y_2O_3:Eu$ (ユーロピウム付活酸化イットリウム)等の蛍光体は、母体材料が必ずしも半導体でないため、EL発光層に用いても効率よく発光するとは限らず実用化には至っていない。赤色発光を呈し母体材料が半導体である蛍光体として、 $ZnGa_2S_4:Mn$ (マンガン付活硫化ガリウム)が特開昭55-147584号公報にて、 $CdGa_2S_4:Mn$ (マンガン付活硫化ガリウムカドミウム)が特公昭61-4433号公報にて開示されている。これらの母体材料の結晶系は正方晶系である。ところがEL発光層として $ZnGa_2S_4:Mn$ 蛍光体を作成したところ赤色発光を認めることはできなかった。また $CdGa_2S_4:Mn$ 蛍光体にはCdが含まれているため工業的、環境の見地からはあまり望ましい材料ではない。

【0004】そのため結局、黄橙色発光ではあるが、大きい輝度の得られるZnS:Mn発光層に赤色成分のみを透過するフィルタを用いて赤色EL発光を得る方法が現在広く用いられている。ところがフィルタが必要となることにより、コストが増大する、視野角が減少する、EL表示器の構成が複雑になる等の不具合が生ずる。

【0005】本発明は、上記課題を解決するために成されたものであり、その目的とするところは、Mnを発光中心として用い、発光層の母体材料として適切な物質を選択することによって、フィルタを介することなく、赤色発光を呈する新規なEL素子を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために成された本発明によるEL素子は、その発光層がMnを付活物質として添加した硫黄化合物であって、該硫黄化合物の結晶系が斜方晶系または立方晶系のいずれか一つに属し、該硫黄化合物の構成元素の内+2価の価数を有する元素Xのまわりに6つのS(硫黄)が配位し、X-Sの結合距離が2.56Å以上2.75Å以下であること、あるいはその発光層がMnを付活物質として硫黄化合物であって、該硫黄化合物の結晶系が斜方晶系または立方晶系の何れか一つに属し、該硫黄化合物の構成元素の内+2価の価数を有する元素Xのまわりに4つのS(硫黄)が配位し、X-

S の結合距離が 2.15 \AA 以上 2.27 \AA 以下であることを特徴とする。

【0007】

【作用及び発明の効果】本発明によるEL素子の発光層においては、+2価の価数を有する元素Xのまわりに6つのS(硫黄)が配位する場合のX-Sの結合距離が、同じくまわりに6つのS(硫黄)が配位するCa-Sの結合距離 2.84 \AA よりも短い母体材料を用いている。また+2価の価数を有する元素Xのまわりに4つのS(硫黄)が配位する場合のX-Sの結合距離が、同じくまわりに4つのS(硫黄)が配位するZn-Sの結合距離 2.34 \AA よりも短い母体材料を用いている。+2価の価数を有するMnは元素Xを置換するので、本発明によるEL素子の発光層中のMn-Sの結合距離は、CaS:Mn発光層中のMn-S結合距離、あるいはZnS:Mn発光層中のMn-S結合距離よりも短くなる。すると、S(硫黄)のつくる結晶場と+2価のMnとの相互作用が強くなり、それに伴って発光準位エネルギーが低下し、発光スペクトルのピーク波長はCaS:Mn発光層やZnS:Mn発光層の発光ピーク波長 590 nm より長波長側にシフトする。これは発光色が黄橙色から赤色にシフトすることに対応し、従って本発明によるEL素子の発光層はMnを発光中心とする赤色を呈することになる。この発光層はMnを発光中心として用いているため、Sm等と比較して高い発光輝度を得ることができる。さらに通常、硫黄化合物は広いバンドギャップをもった半導体であるため、EL発光層の母体材料として適切である。以上の如く、本発明のEL素子によれば、フィルタを介することなく赤色発光を得ることができる。

【0008】

【実施例】

(第一実施例) 以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。図1は、本発明に係わる薄膜EL素子100の断面を示した模式断面図である。外形構造としては従来の図7の構造のものと変わらない。なお図1のEL素子100においても矢印方向に光を取り出している。

【0009】薄膜EL素子100は、絶縁性基板であるガラス基板11上に順次、以下の薄膜が積層形成され、構成される。すなわち、ガラス基板11上に、光学的に透明なZnO(酸化亜鉛)から成る第一透明電極(第一電極)12、光学的に透明なTa₂O₅(五酸化タンタル)から成る第一絶縁層13、発光中心としてMnを添加したMgIn₂S₄(硫化インジウムマグネシウム)から成る発光層14、光学的に透明なTa₂O₅から成る第二絶縁層15、光学的に透明なZnOから成る第二透明電極(第二電極)16が形成される。

【0010】この薄膜EL素子100の製造方法を以下に述べる。

(1) 先ず、ガラス基板11上に第一透明電極12を成膜した。蒸着材料としては、ZnO粉末にGa₂O₃(酸化ガリウム)を加えて混合し、ペレット状に成形したものを

い、成膜装置としてはイオンプレーティング装置を用いた。具体的には、上記ガラス基板11の温度を一定に保持したままイオンプレーティング装置内を真空中に排気した。その後Ar(アルゴン)ガスを導入して圧力を一定に保ち、成膜速度が $6 \sim 18 \text{ nm/min}$ の範囲となるようビーム電力及び高周波電力を調整した。

(2) 次に、上記第一透明電極12上に、Ta₂O₅から成る第一絶縁層13をスパッタ法により形成した。具体的には、上記ガラス基板11の温度を一定に保持し、スパッタ装置内にArとO₂(酸素)の混合ガスを導入し、1KWの高周波電力で成膜を行った。

(3) 次に、上記第一絶縁層13上に、MgIn₂S₄(硫化インジウムマグネシウム)を母体材料とし、発光中心としてMnを添加したMgIn₂S₄:Mn発光層14を、スパッタ法により形成した。具体的には、上記ガラス基板11の温度を $50 \sim 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で一定に保持し、スパッタ装置内にArガスを導入し、スパッタターゲットとしてMgIn₂S₄:Mn粉末ターゲットあるいは焼結ターゲットを用い、200Wの高周波電力で成膜を行った。ここでMgIn₂S₄:Mn発光層中のMn濃度が $0.1 \sim 1.0 \text{ at\%}$ の範囲となるようにスパッタターゲットのMn仕込み量を調整した。その後 550°C 以上の高温雰囲気にて $4 \sim 40$ 時間の熱処理を施した。

(4) 次に、上記発光層14上に、Ta₂O₅から成る第二絶縁層15を上述の第一絶縁層13と同様の方法で形成した。そしてZnO膜から成る第二透明電極16を、上述の第一透明電極12と同様の方法により、第二絶縁層15上に形成した。

【0011】各層の膜厚は、第一透明電極12、第二透明電極16が 300 nm 、第一絶縁層13、第二絶縁層15が 400 nm 、発光層14が 600 nm である。なおこの各層の膜厚はその中央の部分基準として述べてある。

【0012】上記成膜方法にて形成した発光層14の母体材料MgIn₂S₄(硫化インジウムマグネシウム)は、X線回折データより、立方晶系に属し、逆スピネル構造を有し、格子定数が 10.7 \AA であることが確かめられた。またこの母体材料中で+2価の価数を有する元素はMgであるが、そのまわりに6つのS(硫黄)が配位しておりMg-Sの結合距離が $\sim 2.68 \text{ \AA}$ であることがEXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)法により確かめられた。図2はMg(元素Xで示す)の周囲に6つのS(硫黄)が配位している様子を示す。この結合距離は、同じように6つのS(硫黄)が配位しているCaS:Mn発光層のCa-S結合距離 2.84 \AA に比べて短い。従って、S(硫黄)のつくる結晶場と+2価のMnとの相互作用が強くなり、発光スペクトルのピーク波長は 590 nm より長波長側にシフトし、 $\sim 650 \text{ nm}$ にピークをもつ赤色EL発光が得られる。図3にこのEL素子の発光スペクトルを示す。またMgIn₂S₄のバンドギャップは、正確な値はわからないものの、 $3 \sim 4 \text{ eV}$ であり、その値はEL発光層の母体材料として適切である。

【0013】この第一実施例のMgIn₂S₄(硫化インジウム

マグネシウム)なる母体材料は、別の副次的な長所を有している。それは MnIn_2S_4 (硫化インジウムマンガン)という物質が存在し、これが立方晶系に属して逆スピネル構造をもち、その格子定数が $10.715 \pm 8 \text{ \AA}$ であることに基づく。すなわち、 MgIn_2S_4 と MnIn_2S_4 が同じ結晶構造をもち、その格子定数が極めて近い値なので、 MgIn_2S_4 中にMnを添加してもほとんど格子が歪まず、母体材料の結晶性が非常に良い蛍光体を製造することができる。するとEL発光にとっては有害な非放射再結合中心の濃度が著しく減少する。また発光層を走行するキャリアの散乱も減少し、キャリアを高エネルギーに加速することも容易になる。従って、ZnS中に、Znとかなりイオン半径の異なるSmを添加した場合に比べ、大きなEL発光輝度を得ることができる。

【0014】また MgIn_2S_4 :Mn発光層14を形成する際に、有機金属気相成長(MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition)法を用いることもできる。具体的には、上記ガラス基板11を 500°C の一定温度に保持し、成膜室内を減圧雰囲気下にした後、Arキャリアガスを用いて $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2$ (ジビパロイルメタン化マグネシウム)を、同様にArキャリアガスを用いて $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (トリエチルインジウム)を、またArガスで希釈した H_2S (硫化水素)を成膜室に導入する。更に発光中心元素を添加するために、Arキャリアガス中に $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_3$ (トリカルボニルシクロペンタジエニルマンガン)を蒸発させ、これを成膜室に供給する。そしてこれらの原料ガスを反応及び熱分解させることによって、発光中心としてMnを添加した MgIn_2S_4 :Mn発光層14を形成する。

【0015】(第二実施例)本発明の第二実施例においては、図1のEL素子100のガラス基板11上に順次、ZnO(酸化亜鉛)から成る第一透明電極(第一電極)12、 Ta_2O_5 から成る第一絶縁層13を形成した後、発光中心としてMnを添加した MgY_2S_4 (硫化イットリウムマグネシウム)から成る発光層14を形成する。その後第二絶縁層15、第二透明電極16を形成するのは第一実施例と同様である。

【0016】上記発光層14は、上記ガラス基板11の温度を $50 \sim 300^\circ\text{C}$ で一定に保持し、スパッタ装置内にArガスを導入し、 MgY_2S_4 :Mn粉末ターゲットあるいは焼結ターゲットを用い、200Wの高周波電力でスパッタ成膜することにより形成した。ここで MgY_2S_4 発光層中のMn濃度が $0.1 \sim 1.0 \text{ at\%}$ の範囲となるようにスパッタターゲットのMn仕込み量を調整した。その後 550°C 以上の高温雰囲気にて4~40時間の熱処理を施した。

【0017】上記成膜方法にて形成した発光層14の母体 MgY_2S_4 は、X線回折データより、斜方晶系に属し、格子定数が $a = 12.60 \text{ \AA}$ 、 $b = 12.73 \text{ \AA}$ 、 $c = 3.77 \text{ \AA}$ であることが確かめられた。またこの母体材料中で、+2価の価数を有する元素はMgであるが、そのまわりに4つのS(硫黄)が配位しており、Mg-Sの結合距離が $\sim 2.15 \text{ \AA}$ で

あることがEXAFS法により確かめられた。この結合距離は、同じように4つのS(硫黄)が配位しているZnS:Mn発光層のZn-S結合距離 2.34 \AA に比べて短い。従って、S(硫黄)のつくる結晶場と+2価のMnとの相互作用が強くなり、発光スペクトルのピーク波長は 590 nm より長波長側にシフトし、 $\sim 700 \text{ nm}$ にピークをもつ赤色EL発光が得られる。

【0018】この第二実施例の母体材料も、前述の第一実施例におけるのと同様な副次的な長所を有している。 MnY_2S_4 (硫化イットリウムマンガン)という物質が存在し、これが斜方晶系の同じ空間群に属し、その格子定数が $a = 12.62 \text{ \AA}$ 、 $b = 12.75 \text{ \AA}$ 、 $c = 3.78 \text{ \AA}$ と極めて近い値をもつからである。

【0019】(第三実施例)本発明の第三実施例においては、図1のEL素子100のガラス基板11上に順次、ZnO(酸化亜鉛)から成る第一透明電極(第一電極)12、 Ta_2O_5 から成る第一絶縁層13を形成した後、発光中心としてMnを添加した TiZr_2S_4 (硫化ジルコニウムチタン)から成る発光層14を形成する。その後第二絶縁層15、第二透明電極16を形成するのは第一実施例と同様である。

【0020】上記発光層14は、上記ガラス基板11の温度を $50 \sim 300^\circ\text{C}$ で一定に保持し、スパッタ装置内にArガスを導入し、 TiZr_2S_4 :Mn粉末ターゲットあるいは焼結ターゲットを用い、200Wの高周波電力でスパッタ成膜することにより形成した。ここで TiZr_2S_4 発光層中のMn濃度が $0.1 \sim 1.0 \text{ at\%}$ の範囲となるようにスパッタターゲットのMn仕込み量を調整した。その後 550°C 以上の高温雰囲気にて4~40時間の熱処理を施した。

【0021】上記成膜方法にて形成した発光層14の母体 TiZr_2S_4 は、X線回折データより、立方晶系に属し、スピネル構造を有し、格子定数が 10.26 \AA であることが確かめられた。またこの母体材料中で、+2価の価数を有する元素はTiであるが、そのまわりに4つのS(硫黄)が配位しており、Ti-Sの結合距離が $\sim 2.22 \text{ \AA}$ であることがEXAFS法により確かめられた。図4はTi(元素Xで示す)の周囲に4つのS(硫黄)が配位している様子を示す。この結合距離は、同じように4つのS(硫黄)が配位しているZnS:Mn発光層のZn-S結合距離 2.34 \AA に比べて短い。従って、S(硫黄)のつくる結晶場と+2価のMnとの相互作用が強くなり、発光スペクトルのピーク波長は 590 nm より長波長側にシフトし、 $\sim 650 \text{ nm}$ にピークをもつ赤色EL発光が得られる。

【0022】ここで、発光層14の母体材料構成元素の内、+2価の価数を有する元素Xについて、X-S結合距離を請求項1および請求項2にある数値範囲に限定した理由を述べる。まず、元素Xのまわりに6つのS(硫黄)が配位している場合を説明する。このような母体材料としては MgS (硫化マグネシウム)、 CaS 、 SrS 、 BaS (硫化バリウム)、および本発明の第一実施例に示した MgIn_2S

4 がある。これらにMnを添加したときの発光スペクトルのピーク波長とX-S結合距離との関係を図5に示す。赤色発光が得られるときのピーク波長を620nm から700nm とすると、この図より、X-S結合距離として2.56Å以上2.75Å以下が赤色発光を呈するために望ましい数値範囲であることがわかる。

【0023】次に、元素Xのまわりに4つのS(硫黄)が配位している場合を説明する。このような母体材料としては、ZnS、本発明の第二実施例に示した MgY_2S_4 、および本発明の第三実施例に示した $TiZr_2S_4$ がある。これらにMnを添加したときの発光スペクトルのピーク波長とX-S結合距離との関係を図6に示す。赤色発光が得られるときのピーク波長を620nm から700nm とすると、この図よりX-S結合距離として2.15Å以上2.27Å以下が赤色発光を呈するために望ましい数値範囲であることがわかる。

【0024】以上のように、本発明の構成によってフィルタを必要としない赤色発光のEL素子を得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のEL素子の縦断面を示す図である。

【図2】本発明の第一実施例による発光層母体材料中で元素XがS(硫黄)に配位されている様子を示す模式図で

ある。

【図3】本発明の第一実施例によるEL素子の発光スペクトルを示す図である。

【図4】本発明の第三実施例による発光層母体材料中で元素XがS(硫黄)に配位されている様子を示す模式図である。

【図5】元素Xのまわりに6つのS(硫黄)が配位している場合に、X-S結合距離と発光スペクトルピーク波長との関係を示す図である。

【図6】元素Xのまわりに4つのS(硫黄)が配位している場合に、X-S結合距離と発光スペクトルピーク波長との関係を示す図である。

【図7】EL素子の縦断面を示す模式図である。

【符号の説明】

10、100 EL素子(エレクトロルミネッセンス素子)

1、11 ガラス基板(絶縁性基板)

2、12 第一透明電極(第一電極)

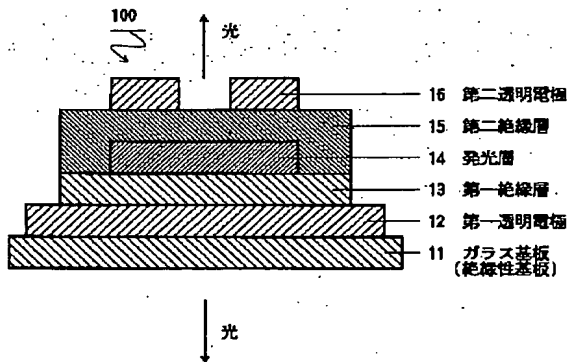
3、13 第一絶縁層

4、14 発光層

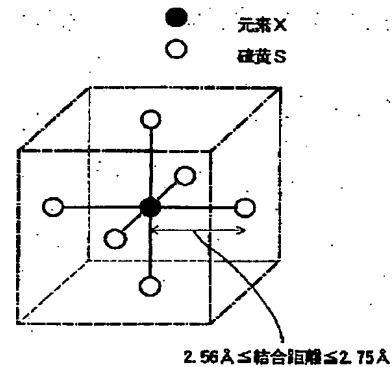
5、15 第二絶縁層

6、16 第二透明電極(第二電極)

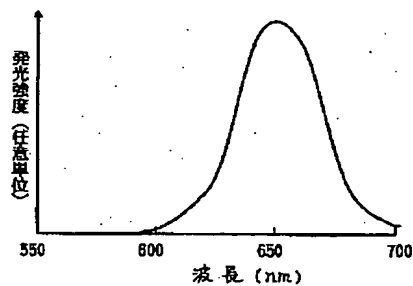
【図1】



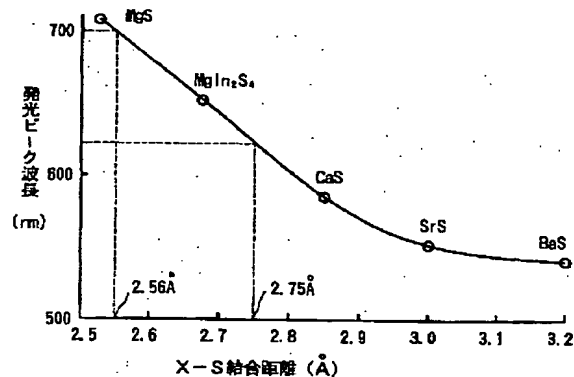
【図2】



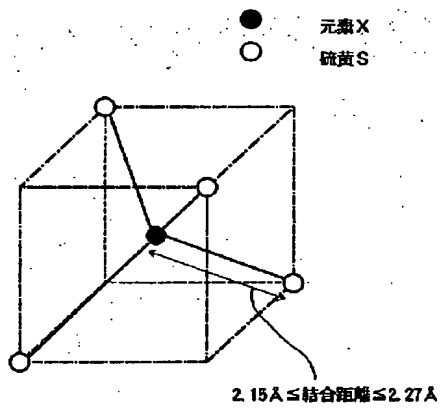
【図3】



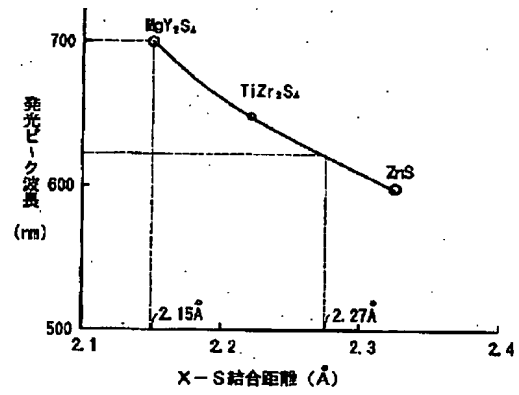
【図5】



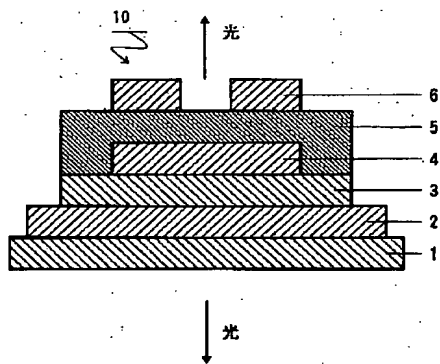
【図4】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 服部 正
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電
装株式会社内

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the electroluminescent element which carried out the laminating of the ingredient by the side of optical ejection for the first electrode, the first insulating layer, a luminous layer, the second insulating layer, and the second electrode one by one in the transparent thing optically at least It is the sulfur compound with which said luminous layer added Mn (manganese) as activation matter. The crystal system of this sulfur compound belongs to any of orthorhombic system or cubic system, or one. The electroluminescent element to which six S (sulfur) configurates around the element X which has a + divalent valence among the configuration elements of this sulfur compound, and the bond distance of X-S is characterized by 2.56Å or more being 2.75Å or less.

[Claim 2] In the electroluminescent element which carried out the laminating of the ingredient by the side of optical ejection for the first electrode, the first insulating layer, a luminous layer, the second insulating layer, and the second electrode one by one in the transparent thing optically at least It is the sulfur compound with which said luminous layer added Mn (manganese) as activation matter. The crystal system of this sulfur compound belongs to any of orthorhombic system or cubic system, or one. The electroluminescent element to which four S (sulfur) configurates around the element X which has a + divalent valence among the configuration elements of this sulfur compound, and the bond distance of X-S is characterized by 2.15Å or more being 2.27Å or less.

[Claim 3] said sulfur compound -- MgIn_2S_4 (sulfuration indium magnesium) it is -- electroluminescent element according to claim 1 characterized by things.

[Claim 4] said sulfur compound -- MgY_2S_4 (sulfur yttrium magnesium) Or TiZr_2S_4 (sulfuration zirconium titanium) it is -- electroluminescent element according to claim 2 characterized by things.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention is electroluminescence (Electroluminescence) used for spontaneous light type a segment display and matrix display of instruments, or the display of various information end instruments. Component (an EL element is called below) It is related.

[0002]

[Description of the Prior Art] An EL element is a thing using the phenomenon which emits light when electric field are impressed to fluorescent substances, such as ZnS (zinc sulfide), and attracts attention conventionally as what constitutes a spontaneous light type display. Drawing 7 is the mimetic diagram having shown the typical conventional cross-section structure of an EL element. EL element 10 is transparent ITO optically on the glass substrate 1 which is an insulating substrate. The first insulating layer 3 which consists of the first electrode 2 which consists of the film, Ta 2O₅ (tantalum pentoxide), etc., a luminous layer 4, the second insulating layer 5, and ITO The laminating of the second electrode 6 which consists of the film is carried out one by one, and it is formed. ITO (Indium Tin Oxide) The film is In 2O₃ (indium oxide). It is the electric conduction film of the transparence which added Sn (tin), and since it is low resistivity, it is widely used as an object for transparent electrodes from before. As a luminous layer 4, it is ZnS, for example. It considers as a parent ingredient and what added Mn (manganese), Sm (samarium), and Tb (terbium) as an emission center, and the thing which used SrS (strontium sulfide) as the parent ingredient, and added Ce (cerium) as an emission center are used. The luminescent color of an EL element is ZnS. Green luminescence is obtained, when it is decided by the class of inner additive, for example, Mn is added as an emission center, yellow orange and Sm are added and red and Tb are added. Moreover, SrS When Ce is added as an emission center, the luminescent color of a bluish green color is obtained.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Sufficient brightness has come [as an EL luminous layer which presents red luminescence] to be obtained although the ZnS:Sm luminous layer is developed. On the other hand, since a parent ingredient is not necessarily a semi-conductor, even if it uses for EL luminous layer, fluorescent substances, such as Y₂O₃:Eu (europium activation yttrium oxide) conventionally used as a red fluorescent substance of the Braun tube of color television, do not restrict emitting light efficiently, and have not resulted in utilization. Red luminescence is presented, as a fluorescent substance whose parent ingredient is a semi-conductor, ZnGa₂ S₄:Mn (manganese activation sulfuration gallium) is indicated in JP,55-147584,A, and CdGa₂ S₄:Mn (manganese activation sulfuration gallium cadmium) is indicated in JP,61-4433,B. The crystal system of these parent ingredients is tetragonal system. However, red luminescence was not able to be accepted when the ZnGa₂ S₄:Mn fluorescent substance was created as an EL luminous layer. Moreover, since Cd is contained in the CdGa₂ S₄:Mn fluorescent substance, from an environmental standpoint, they are not industrial and a not much desirable ingredient.

[0004] Therefore, after all, although it is yellow orange luminescence, the method of obtaining red EL luminescence using the filter which penetrates only a red component is widely used for the ZnS:Mn luminous layer from which large brightness is obtained now. However, when a filter is needed, fault, like the configuration of EL drop with which cost increases and with which an angle of visibility decreases becomes complicated arises.

[0005] The place which accomplishes this invention in order to solve the above-mentioned technical problem, and is made into the purpose is offering the new EL element which presents red luminescence through a filter by choosing the matter suitable as a parent ingredient of a luminous layer, using Mn as an emission center.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The EL element by this invention accomplished in order to solve the above-mentioned

technical problem The luminous layer is the sulfur compound which added Mn as activation matter, and the crystal system of this sulfur compound belongs to any one of orthorhombic system or the cubic system. Six S (sulfur) configures around the element X which has a + divalent valence among the configuration elements of this sulfur compound, and it is X-S. The bond distance is 2.56Å or more 2.75Å or less, Or the luminous layer uses Mn as the activation matter, and are a sulfur compound and the crystal system of this sulfur compound belongs to any one of orthorhombic system or the cubic system. Four S (sulfur) configures around the element X which has a + divalent valence among the configuration elements of this sulfur compound, and it is X-S. The bond distance is characterized by 2.15Å or more being 2.27Å or less.

[0007]

[Function and Effect(s) of the Invention] X-S in case six S (sulfur) configures in the luminous layer of the EL element by this invention around the element X which has a + divalent valence The parent ingredient with the bond distance shorter similarly than 2.84Å of bond distances of calcium-S which six S (sulfur) configures around is used. Moreover, the parent ingredient with the bond distance of X-S in case four S (sulfur) configures around the element X which has a + divalent valence shorter similarly than 2.34Å of bond distances of Zn-S which four S (sulfur) configures around is used. + Since Mn which has a divalent valence permutes Element X, the bond distance of Mn-S in the luminous layer of the EL element by this invention becomes shorter than the Mn-S bond distance in a CaS:Mn luminous layer, or the Mn-S bond distance in a ZnS:Mn luminous layer. then, the interaction of the crystal field which S (sulfur) builds, and + divalent Mn -- strong -- becoming -- it -- following -- luminescence level energy -- falling -- the peak wavelength of an emission spectrum -- 590nm of emission peak wavelengths of a CaS:Mn luminous layer or a ZnS:Mn luminous layer a long wave -- it shifts to a merit side. Responding [therefore] to the luminescent color shifting this from yellow orange to red, the luminous layer of the EL element by this invention will present the red which makes Mn an emission center. Since this luminous layer uses Mn as an emission center, it can obtain high luminescence brightness as compared with Sm etc. Since a sulfur compound is a semi-conductor with a large band gap, it is further usually suitable as a parent ingredient of EL luminous layer. According to the EL element of this invention, like the above, red luminescence can be obtained through a filter.

[0008]

[Example]

(The first example) This invention is hereafter explained based on a concrete example. Drawing 1 is the type section Fig. having shown the cross section of thin film EL element 100 concerning this invention. As appearance structure, it is as unchanging as the thing of the structure of conventional drawing 7 . In addition, also in EL element 100 of drawing 1 , light is taken out in the direction of an arrow head.

[0009] On the glass substrate 11 which is an insulating substrate, one by one, laminating formation of the following thin films is carried out, and thin film EL element 100 is constituted. Namely, on a glass substrate 11 As the first transparent electrode (the first electrode) 12 which consists of transparent ZnO (zinc oxide) optically, the first insulating layer 13 which consists of transparent Ta 2O₅ (tantalum pentoxide) optically, and an emission center the luminous layer 14 which consists of MgIn₂ S₄ (sulfuration indium magnesium) which added Mn -- optical -- transparent Ta 2O₅ from -- the second insulating layer 15 which changes -- optical -- transparent ZnO from -- the second transparent electrode (the second electrode) 16 which changes is formed.

[0010] The manufacture approach of this thin film EL element 100 is described below.

(1) The first transparent electrode 12 was first formed on the glass substrate 11. As a vacuum evaporation ingredient, it is ZnO. Ga 2O₃ (oxidation gallium) was added to powder, it mixed, and the ion plating system was used as membrane formation equipment using what was fabricated to the pellet type. Specifically, the inside of an ion plating system was exhausted to the vacuum, holding the temperature of the above-mentioned glass substrate 11 uniformly. Ar (argon) gas is introduced after that, a pressure is kept constant, and a membrane formation rate Beam power and high-frequency power were adjusted so that it might become the range of 6 - 18 nm/min.

(2) next, the first transparent electrode 12 top of the above -- Ta 2O₅ from -- the first insulating layer 13 which changes was formed by the spatter. Specifically the temperature of the above-mentioned glass substrate 11 was held uniformly, the mixed gas of Ar and O₂ (oxygen) was introduced in the sputtering system, and membranes were formed with 1kW high-frequency power.

(3) Next, on the first insulating layer 13 of the above, MgIn₂ S₄ (sulfuration indium magnesium) was used as the parent ingredient, and the MgIn₂ S₄:Mn luminous layer 14 which added Mn as an emission center was formed by the spatter. Specifically the temperature of the above-mentioned glass substrate 11 was uniformly held by 50 - 300 **, Ar gas was introduced in the sputtering system, and membranes were formed with the high-frequency power of 200W, using a MgIn₂ S₄:Mn powder target or a sintering target as a spatter target. Mn charge of a spatter target was adjusted so that

Mn concentration in a MgIn_2S_4 :Mn luminous layer might serve as range which is 0.1 - 1.0 at% here. After that In an elevated-temperature ambient atmosphere 550 degrees C or more Heat treatment of 4 - 40 hours was performed.

(4) next, the above-mentioned luminous layer 14 top -- Ta_2O_5 from -- the second insulating layer 15 which changes was formed by the same approach as the first above-mentioned insulating layer 13. and -- The second transparent electrode 16 which consists of the ZnO film was formed on the second insulating layer 15 by the same approach as the first above-mentioned transparent electrode 12.

[0011] the thickness of each class -- the first transparent electrode 12 and the second transparent electrode 16 -- 300nm, the first insulating layer 13, and the second insulating layer 15 -- 400nm and a luminous layer 14 -- 600nm it is . In addition, the thickness of this each class is described on the basis of the part of that center.

[0012] From X diffraction data, parent ingredient MgIn_2S_4 (sulfuration indium magnesium) of the luminous layer 14 formed by the above-mentioned membrane formation approach belongs to cubic system, and has inverse spinel structure, and it was confirmed that a lattice constant is 10.7Å. moreover, although the element which has a + divalent valence in this parent ingredient is Mg, six S (sulfur) has configured around it and the bond distance of Mg-S is - 2.68Å -- EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) -- it was confirmed by law. Drawing 2 shows signs that six S (sulfur) has configured around Mg (Element X shows). This bond distance is short compared with 2.84Å of calcium-S bond distances of a CaS :Mn luminous layer which six S (sulfur) has configured similarly. therefore, the interaction of the crystal field which S (sulfur) builds, and + divalent Mn -- strong -- becoming -- the peak wavelength of an emission spectrum -- 590nm a long wave -- a merit side -- shifting -650nm Red EL luminescence with a peak is obtained. The emission spectrum of this EL element is shown in drawing 3 . Moreover, MgIn_2S_4 Although the value with an exact band gap is not known, it is 3 - 4 eV and the value is suitable as a parent ingredient of EL luminous layer.

[0013] MgIn_2S_4 (sulfuration indium magnesium) of this first example -- the parent ingredient has another secondary advantage. Matter called MnIn_2S_4 (sulfuration indium manganese) exists, this belongs to cubic system, it has inverse spinel structure, and it is based on the lattice constant being 10.715**8 **. Namely, MgIn_2S_4 MnIn_2S_4 Since it has the same crystal structure and the lattice constant is a very near value, it is MgIn_2S_4 . Even if it adds Mn to inside, a grid can hardly be distorted, but the crystallinity of a parent ingredient can manufacture a very good fluorescent substance. Then, for EL luminescence, the concentration based on [harmful] non-radiative recombinations decreases remarkably. Moreover, dispersion of the carrier which runs a luminous layer also decreases and it also becomes easy to accelerate a carrier to high energy. Therefore, ZnS To inside, big EL luminescence brightness can be obtained compared with the case where Zn and Sm from which it becomes and an ionic radius differs are added.

[0014] moreover, the time of forming the MgIn_2S_4 :Mn luminous layer 14 -- organic metal vapor growth (MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition) -- law can also be used. concrete -- the above-mentioned glass substrate 11 Ar carrier gas after holding in constant temperature of 500 degrees C and making the membrane formation interior of a room into the bottom of a reduced pressure ambient atmosphere -- using -- $\text{Mg}(\text{C}_1\text{H}_2\text{O}_2)_2$ (dipivaloyl methane-ized magnesium) -- the same -- Ar carrier gas -- using -- $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (triethylindium) -- moreover, H_2S (hydrogen sulfide) diluted with Ar gas are introduced into a membrane formation room. Furthermore, in order to add an emission center element, $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_3$ (tricarbonyl cyclopentadienyl manganese) is evaporated in Ar carrier gas, and this is supplied to a membrane formation room. And the MgIn_2S_4 :Mn luminous layer 14 which added Mn for these material gas as an emission center a reaction and by carrying out a pyrolysis is formed.

[0015] (The second example) the first transparent electrode (the first electrode) 12 and Ta_2O_5 which consist of ZnO (zinc oxide) one by one on the glass substrate 11 of EL element 100 of drawing 1 in the second example of this invention from -- after forming the first insulating layer 13 which changes, the luminous layer 14 which consists of MgY_2S_4 (sulfuration yttrium magnesium) which added Mn as an emission center is formed. It is the same as that of the first example to form the second insulating layer 15 and the second transparent electrode 16 after that.

[0016] The above-mentioned luminous layer 14 holds the temperature of the above-mentioned glass substrate 11 uniformly by 50 - 300 **, introduces Ar gas in a sputtering system, and is MgY_2S_4 :Mn. It formed using the powder target or the sintering target by carrying out spatter membrane formation with the high-frequency power of 200W. Mn charge of a spatter target was adjusted so that Mn concentration in a MgY_2S_4 luminous layer might serve as range which is 0.1 - 1.0 at% here. It is in the elevated-temperature ambient atmosphere more than 550 ** after that. Heat treatment of 4 - 40 hours was performed.

[0017] Parent MgY_2S_4 of the luminous layer 14 formed by the above-mentioned membrane formation approach belonged to orthorhombic system from X diffraction data, and it was confirmed that lattice constants are $a=12.60$ **, $b=12.73$ **, and $c=3.77\text{Å}$. Moreover, for the element which has a + divalent valence in this parent ingredient, it is EXAFS that four S (sulfur) has configured around it and the bond distance of Mg-S is -2.15Å although it is Mg. It was confirmed by law. This bond distance is short compared with 2.34Å of Zn-S bond distances of a ZnS :Mn luminous layer

which four S (sulfur) has configured similarly. therefore, the interaction of the crystal field which S (sulfur) builds, and + divalent Mn -- strong -- becoming -- the peak wavelength of an emission spectrum -- 590nm a long wave -- a merit side -- shifting -700nm Red EL luminescence with a peak is obtained.

[0018] It has the secondary advantage with the same said of the parent ingredient of this second example in the first above-mentioned example. It is because matter called MnY2 S4 (sulfuration yttrium manganese) exists, this belongs to the space group with the same orthorhombic system and the lattice constant has $a=12.62$ **, $b=12.75\text{\AA}$, $c=3.78\text{\AA}$, and a very near value.

[0019] (The third example) the first transparent electrode (the first electrode) 12 and Ta 2O5 which consist of ZnO (zinc oxide) one by one on the glass substrate 11 of EL element 100 of drawing 1 in the third example of this invention from - after forming the first insulating layer 13 which changes, the luminous layer 14 which consists of TiZr2 S4 (sulfuration zirconium titanium) which added Mn as an emission center is formed. It is the same as that of the first example to form the second insulating layer 15 and the second transparent electrode 16 after that.

[0020] The above-mentioned luminous layer 14 held the temperature of the above-mentioned glass substrate 11 uniformly by 50 - 300 **, introduced Ar gas in the sputtering system, and formed it using the TiZr2 S4:Mn powder target or the sintering target by carrying out spatter membrane formation with the high-frequency power of 200W. It is TiZr2 S4 here. Mn charge of a spatter target was adjusted so that Mn concentration in a luminous layer might serve as range which is 0.1 - 1.0 at%. After that In an elevated-temperature ambient atmosphere 550 degrees C or more Heat treatment of 4 - 40 hours was performed.

[0021] Parent TiZr2 S4 of the luminous layer 14 formed by the above-mentioned membrane formation approach From X diffraction data, it belongs to cubic system, and has Spinel structure, and it was confirmed that a lattice constant is 10.26 **. Moreover, for the element which has a + divalent valence in this parent ingredient, it is EXAFS that four S (sulfur) has configured around it and the bond distance of Ti-S is 2.22Å although it is Ti. It was confirmed by law. Drawing 4 shows signs that four S (sulfur) has configured around Ti (Element X shows). This bond distance is short compared with 2.34Å of Zn-S bond distances of a ZnS:Mn luminous layer which four S (sulfur) has configured similarly. therefore, the interaction of the crystal field which S (sulfur) builds, and + divalent Mn -- strong -- becoming -- the peak wavelength of an emission spectrum -- 590nm a long wave -- a merit side -- shifting -650nm Red EL luminescence with a peak is obtained.

[0022] Here, it is X-S about the element X which has a + divalent valence among the parent ingredient configuration elements of a luminous layer 14. The reason which limited the bond distance to the numerical range in claim 1 and claim 2 is explained. First, the case where six S (sulfur) has configured is explained to the surroundings of Element X. As such a parent ingredient, they are MgS (sulfuration magnesium), CaS, SrS, BaS (barium sulfide), and MgIn2 S4 shown in the first example of this invention. It is. Peak wavelength and X-S of an emission spectrum when adding Mn to these Relation with the bond distance is shown in drawing 5 . peak wavelength in case red luminescence is obtained - 620nm from -- 700nm ** -- if it carries out -- this drawing -- X-S In order that 2.56Å or more 2.75Å or less may present red luminescence as the bond distance, it turns out that it is the desirable numerical range.

[0023] Next, the case where four S (sulfur) has configured is explained to the surroundings of Element X. As such a parent ingredient, they are ZnS, MgY2 S4 shown in the second example of this invention, and TiZr2 S4 shown in the third example of this invention. It is. Peak wavelength and X-S of an emission spectrum when adding Mn to these Relation with the bond distance is shown in drawing 6 . peak wavelength in case red luminescence is obtained -- 620nm from -- 700nm ** -- if it carries out -- this drawing -- X-S In order that 2.15Å or more 2.27Å or less may present red luminescence as the bond distance, it turns out that it is the desirable numerical range.

[0024] As mentioned above, the EL element of red luminescence which does not need a filter by the configuration of this invention is obtained.

[Translation done.]

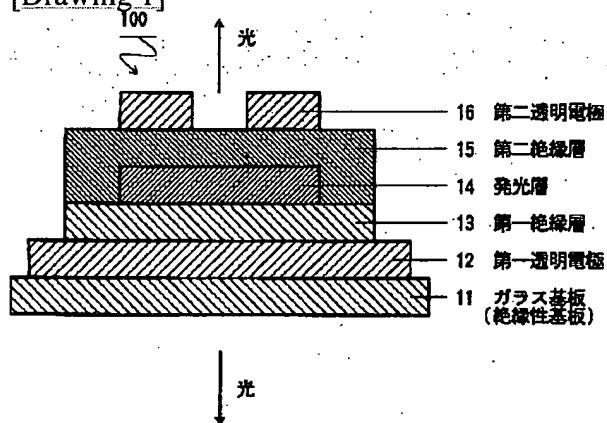
* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

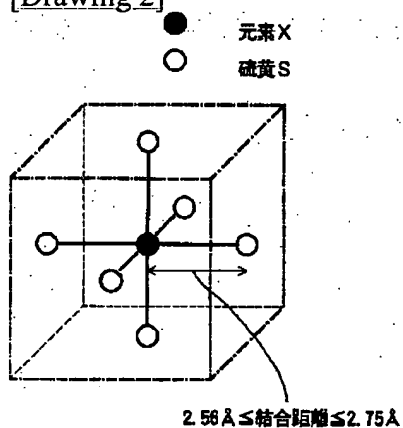
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

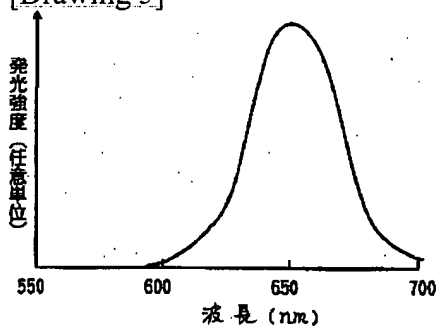
[Drawing 1]



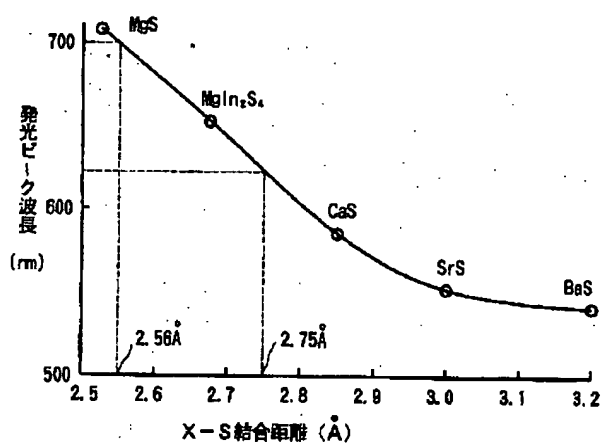
[Drawing 2]



[Drawing 3]

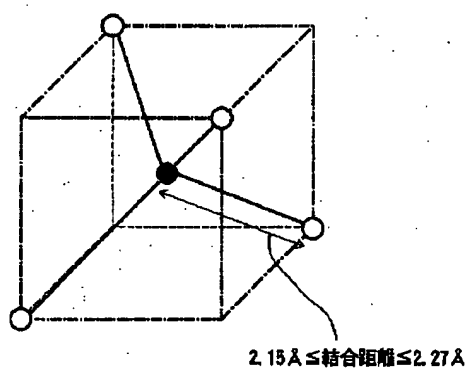


[Drawing 5]

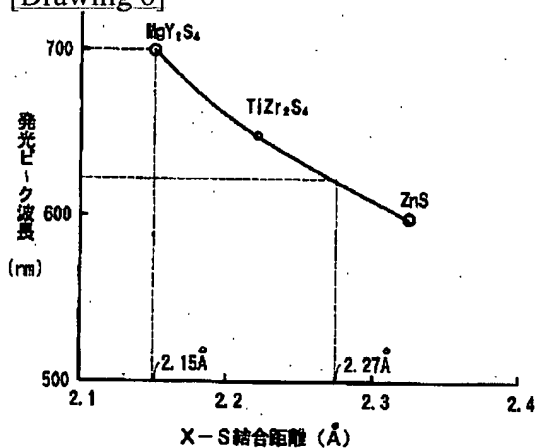


[Drawing 4]

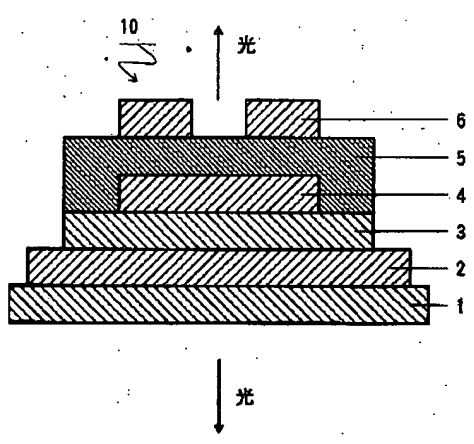
● 元素X
○ 硫黄S



[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Translation done.]

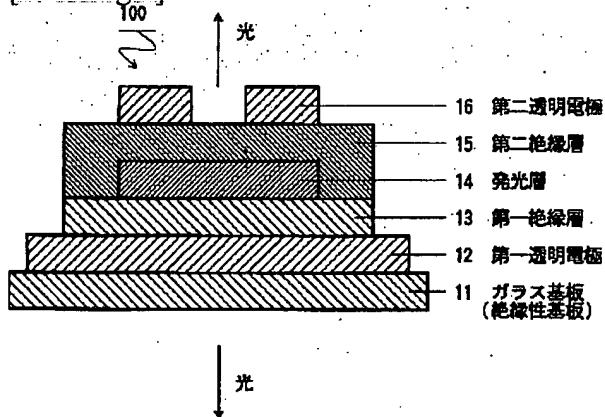
* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

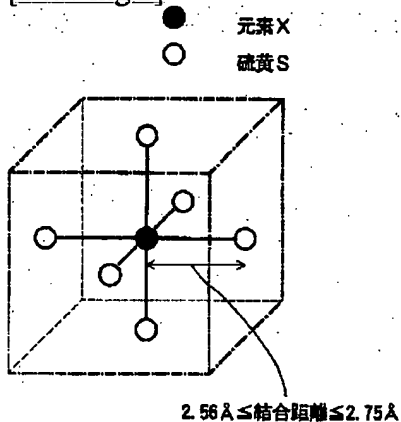
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

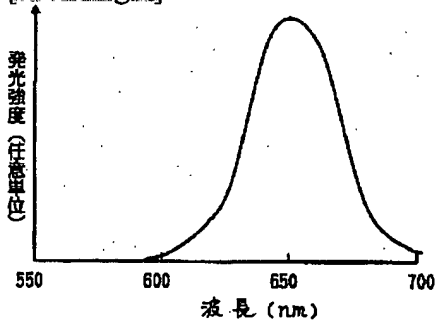
[Drawing 1]



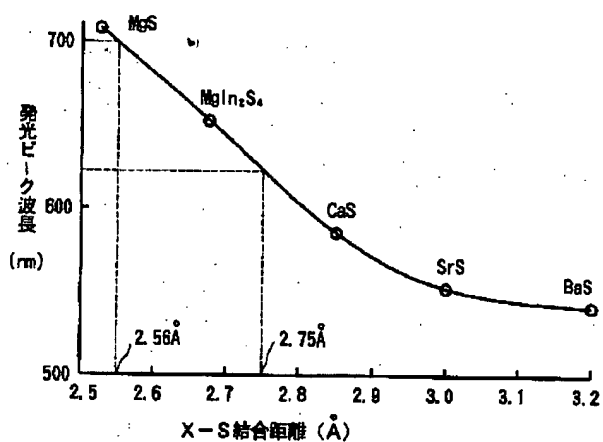
[Drawing 2]



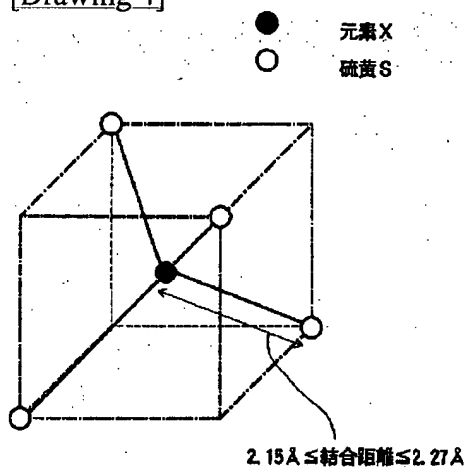
[Drawing 3]



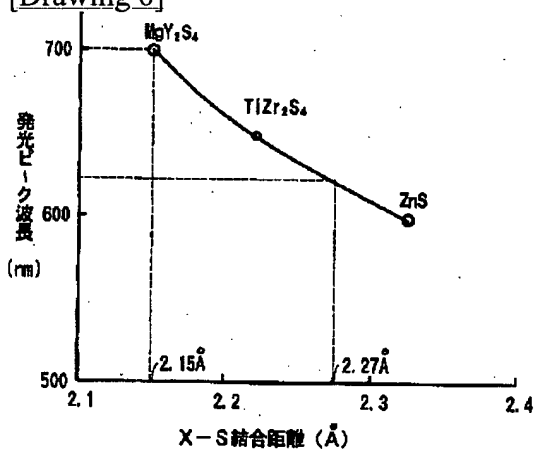
[Drawing 5]



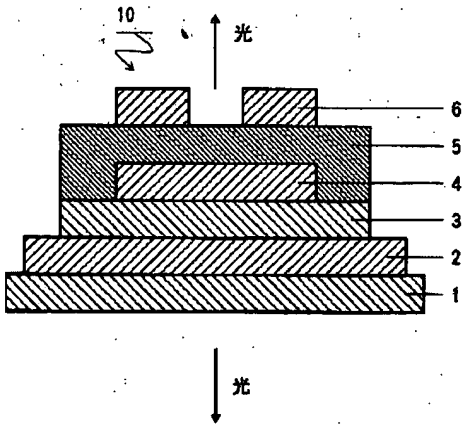
[Drawing 4]



[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Translation done.]